基于卟啉和半导体单壁碳纳米管的场效应气体传感器检测草莓恶疫霉

王 辉[1]，陈睿鹏[1]，余志雪[1]，贺 越[1,2]，张 帆[1,2]，熊本海[1*]

（1. 中国农业科学院北京畜牧兽医研究所 动物营养国家重点实验室，北京 100193；
2. 中国农业大学 动物科技学院，北京 100193）

摘 要：草莓恶疫霉会引起草莓革腐病和冠腐病，影响草莓的经济效益，但感染恶疫霉早期植株没有明显的症状，无法被及时准确地诊断，因此迫切需要低成本诊断方法实现早期预防。草莓植株感染恶疫霉会释放一种独特的有机挥发性气体4-乙基苯酚，可作为该疾病快速诊断的标志性气体。本研究使用半导体单壁碳纳米管（Single-Wall Carbon Nanotube，SWNT）和场效应传感器（Field Effect Transistor，FET）制备半导体场效应气体传感器（SWNT/FET），进而修饰对4-乙基苯酚灵敏度高、选择性好的金属卟啉MnOEP获得MnOEP-SWNT/FET。通过拉曼光谱、紫外光谱、伏安分析法研究MnOEP-SWNT/FET，分析理化性能及优化检测条件，提高MnOEP-SWNT/FET对4-乙基苯酚的气体敏感性能。在最优检测条件下，MnOEP-SWNT/FET对0.25%～100%的4-乙基苯酚饱和蒸汽（20 ℃），检出限为0.15%的4-乙基苯酚饱和蒸气（S/N =3），测定不同浓度的相对标准误差低于10%。通过测定实际样本，表明MnOEP-SWNT/FET检测草莓健康植株会存在假阳性，但对感染恶疫霉的草莓植株有较高的检测精度。

关键词：草莓；真菌感染检测；气体传感器；纳米复合材料；场效应晶体管；4-乙基苯酚；半导体单壁碳纳米管；场效应传感器

中图分类号：S24　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**SA202205006

引用格式：王辉, 陈睿鹏, 余志雪, 贺越, 张帆, 熊本海. 基于卟啉和半导体单壁碳纳米管的场效应气体传感器检测草莓恶疫霉[J]. 智慧农业(中英文), 2022, 4(3): 143-151.

WANG Hui, CHEN Ruipeng, YU Zhixue, HE Yue, ZHANG Fan, XIONG Benhai. Porphyrin and semiconducting single wall carbon nanotubes based semiconductor field effect gas sensor for determination of phytophthora strawberries[J]. Smart Agriculture, 2022, 4(3): 143-151. (in Chinese with English abstract)

1 引 言

恶疫霉（*Phytophthora cactorum*，*P. cactorum*）是一种坏性极强的植物病原真菌[1]，草莓植株感染恶疫霉会引起革腐病和冠腐病。统计表明，感染恶疫霉草莓植株果实产量平均下降20%～30%，部分可达50%，严重影响草莓果实产量[2]。因此，恶疫霉已成为草莓产业发展的主要病害[3]。

由于草莓恶疫霉缺乏低成本的治疗手段，快速准确诊断该病原真菌对预防由其引起的疾病扩散、控制疾病、减少种植户的损失具有重要意

收稿日期：2022-05-18

基金项目：国家自然科学基金（2202738）；2021年新一代人工智能（2030）任务书项目（2021ZD0113801）；中国农业科学院基本业务费专项（2021-YWF-ZYSQ-05）

作者简介：王 辉（1988—），男，博士，助理研究员，研究方向为农业信息感知、疾病诊断。E-mail：wanghui_lunwen@163.com

*通信作者：熊本海（1963—），男，博士，研究员，研究方向为动物营养与养殖装备。E-mail：xiongbenhai@caas.cn

义。目前，常规的诊断方法有组织分离法[4]、显微镜分析法[5]、聚合酶链式反应（Polymerase Chain Reaction，PCR）、扩增（聚合酶链反应和重组酶聚合酶扩增）[6,7]、荧光原位杂交[8]、酶联免疫法[9]等。其中，组织分离法培养成本低、过程简单，且可以实现活菌的定量检测，但是检测时间长、准确度低；显微镜分析法需要复杂的设备和专业的技术人员，费用高且耗时长；免疫学检测主要研究抗原与抗体的特异性反应，操作简单、反应速度快；分子杂交和PCR扩增的检测特异性强、灵敏度高，可在病害未显现症状或症状不明显时作出准确诊断，反映病害发生的严重程度；但是草莓植株早期感染恶疫霉分布不均匀、含量较低，导致分析样本量大，无法及时且准确地诊断。

Jellen等[10]和Eikemo[11]研究草莓植株感染恶疫霉后有机挥发性气体随时间的变化，发现感染恶疫霉的草莓植株会散发出独特的有机挥发性气体4-乙基苯酚（20 ℃蒸汽压0.13 mmHg）和4-乙基-2-甲氧基苯酚4-乙基愈创木酚（25℃蒸汽压0.017 mmHg），而且有机挥发性气体浓度与感染恶疫霉的严重程度成正比，浓度变化范围分别为1.12～22.56 mg/kg和0.14～1.05 mg/kg。由于有机挥发性气体4-乙基苯酚浓度远高于4-乙基愈创木酚浓度，因此可以选择4-乙基苯酚作为草莓恶疫霉感染的特征性气体。

半导体场效应气体传感器具有成本低、功耗低、体积小、灵敏度高、易于集成等优点[12,13]，可以有效克服气相色谱-质谱、高效液相色谱等分析方法的不足，非常适合用于农业环境中有机挥发性气体的实时监测。气体敏感材料是半导体场效应气体传感器的核心，直接影响其检测4-乙基苯酚的性能。半导体单壁碳纳米管（Semi-conducting Single-Walled Carbon Nanotube，SWNT）[14]可看作是由单层石墨烯按照一定的方向卷曲而成，直径为几纳米、长度为1～100 μm量级的一维中空管状结构[15]，具有高表面吸附能力、良好的导电性和电子传输特性，是一种优异的气体敏感材料[16,17]。但是，SWNT制备的半导体场效应气体传感器选择性差且灵敏度低，无法实现对4-乙基苯酚的特异检测[18]。

卟啉[19,20]是由四个吡咯环通过亚甲基连接在一起形成的大分子杂环化合物，每个吡咯环由4个碳和1个氮组成，位于大环内部的所有氮原子形成一个中心空腔，可以与几乎所有的金属离子配位形成金属卟啉络合物（Metalloporphyrin，MPs）。由于MPs的配位金属离子处于不饱和状态，使得气体分子可以在MPs轴向位置通过范德华力、氢键与中心金属离子相互作用，改变其自身光学或电学性能[21,22]。因此，MPs可以改变卟啉分子中心金属离子的种类、环状结构以及周围取代基类型来调控气体响应的灵敏度和选择性，实现对特定气体的检测。

为实现草莓疫霉果腐病早期快速诊断，本研究将SWNT沉积在场效应管，进而在SWNT表面修饰金属卟啉提升场效应管制备气体传感器的灵敏度和特异性。依据不同金属卟啉对4-乙基苯酚敏感差异，筛选出检测灵敏度高的半导体场效应气体传感器。在此基础上，进一步研究了半导体场效应气体传感器的最优检测参数，提升在草莓疫霉果腐病早期诊断的实用性。

2 材料和方法

2.1 试剂与材料

半导体性单壁碳纳米管（SWNT，0.01mg/mL，95%）购自美国NanoIntegris公司；丙酮、异丙醇、氢氧化钠、氨水购自Fisher Scientific公司（中国）；3-氨丙基三乙氧基硅烷（3-aminopropyl-triethoxysilane：APTES，99%）购自美国Acros Organics公司；4-乙基苯酚购自上海麦克林公司（中国）；二甲基甲酰胺（Dimethylformamide，DMF）采购自北京化工有限公司（中国）；金属卟啉（tetraphenyl porphyrin（TPP），iron porphyrin（FeTPP），zinc porphyrin（ZnTPP），copper octamethyl porphyrin（CuOEP）and man-

ganese OEP （MnOEP））均由西格玛奥德里奇贸易有限公司（美国）和百灵威科技有限公司（美国）提供。

2.2 试验仪器

拉曼光谱利用物质分子对入射光所产生的频率发生较大变化的散射现象，检测和识别分子的震动（声子）状态，实验使用532 nm激光激发，通过Nicolet Almega XR色散显微镜测量；紫外-可见光光度法使用180～780 nm的单色光辐射的吸收或反射强度来进行物质的定量、定性或结构分析，实验使用Beckman DU800紫外/可见分光光度计（Beckman Coulter公司，美国）采集；扫描电镜图像由Zeiss Leo SUPRA 55获得，光束能量为10 kV；电化学性能测定，包括电流-电压（I-V）和电流-时间（I-T），由半导体参数分析仪（Keithley 2636）进行分析；高精密天平BSA224S电子天平（赛多利斯科学仪器有限公司）；氯苯类富集柱采样管采购自谱标实验器材科技有限公司（中国）；Direct-Q8超纯水机（美国Millipore公司）；实验室管式电热炉YG-1206（上海煜志机电设备有限公司）。

2.3 气体传感器制备

间隙场效应管制作参考文献［23］：将表面覆盖100 nm SiO_2的硅晶片分别置于丙酮、异丙醇和乙醇中各超清洗20 min，祛除表面有机污染物，氮气吹去残留试剂；硅晶片表面旋涂正性光刻胶，后通过曝光、显影将间隙电极图形印制在光刻胶表面；采用电子束蒸发镀膜机在光刻后的基底表面依次蒸镀20 nm铬膜和180 nm金膜，并置于300 ℃的恒温环境中热处理增强铬金层间的黏附性；最后，将热处理后的硅晶片放入丙酮溶液中浸泡12 h，溶解光刻胶，获得源极和漏极的间隙长宽各10 μm。

间隙场效应气体传感器修饰步骤如图1所示。分别用丙酮、异丙醇和氨水清洗电极，祛除掉表面有机和无机残留物；将场效应管源极和漏极浸入APTES中30 min，超纯水洗掉表面残留；间隙场效应管浸入单壁碳纳米管溶液中60 min；使用超纯水清洗场效应管表面残留的单壁碳纳米管，并置入250 ℃管式气氛炉内，祛除单壁碳纳米管表面的活性剂；将不同MPs溶解到二甲基甲酰胺（1 mg/mL），SWNT-FET浸入MPs溶液中4 h，最后在惰性气体保护条件下，90 ℃退火60 min。

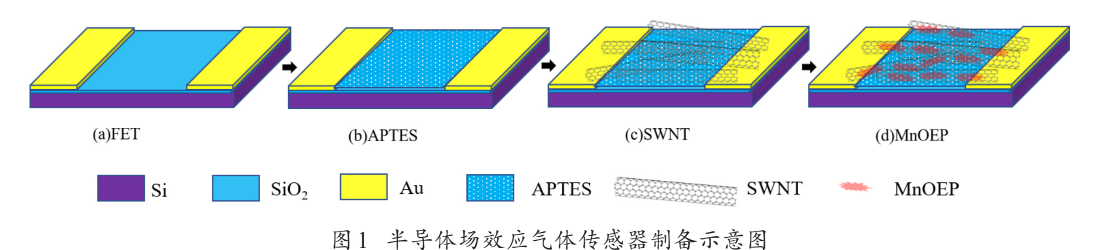


图1 半导体场效应气体传感器制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of semiconducting field effect gas sensor

2.4 气体发生器

图2所示为有机挥发性气体稀释装置，利用特定温度下固体粉末4-乙基苯酚产生挥发性气体饱和蒸汽，通过控制气体质量控制器调节空气流量和4-乙基苯酚有机挥发性气体饱和蒸汽的混合比例，产生不同浓度的4-乙基苯酚蒸汽；进而在气体管道中混合后，通过在气体传感器1.2 cm^3的密封玻璃罩。使用Keithley 2636作为数据采集设备，通过三个电极线（栅极、源极和漏极）与半导体场效应气体传感器相连接，源极和漏极施加可施加电压范围−0.1～+0.1 V，栅极施加电压0 V，记录电流信号随着有机挥发性气体浓度变化。

2.5 信号分析

由于不同的MOEP-SWNT/FET初始电阻存在差异，影响检测精度，为此本研究采用相对电

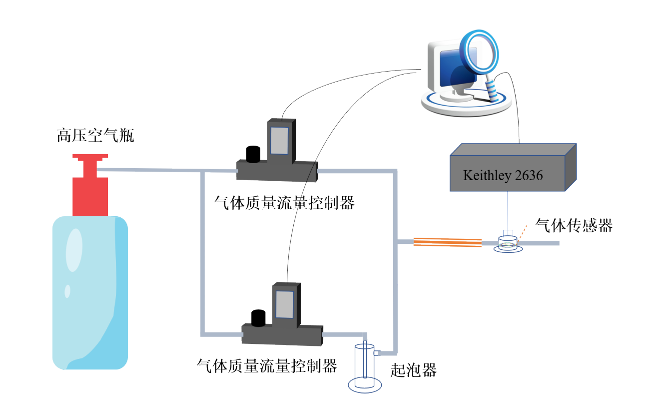


图 2 有机挥发性气体稀释装置

Fig. 2 Organic volatile gas dilution device

阻（Relative resistance）变化作为响应信号，如公式（1）和（2）所示。

$$R = V_{DS}/I_{DS} \quad (1)$$

$$\text{Relative resistance} = \frac{R - R_0}{R_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中，R_0为MnOEP-SWNT/FET放置在干燥空气中的原始电阻，Ω；R为MnOEP-SWNT/FET暴露在VOCs的电阻值，Ω；V_{DS}为源极和漏极间的电压，V；I_{DS}为源极和漏极之间的电流，A。

半导体材料载流子迁移率μ的计算如公式（3）所示。

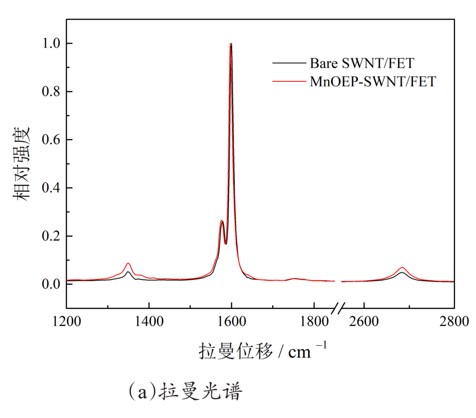
$$\mu = (L \times g_m)/(W \times V_{DS} \times C_{OX}) \quad (3)$$

其中，L和W表示场效应管源极和漏极间的长和宽，m；g_m为转移电导（I_{DS}/V_G的斜率），A/V；V_G为基极电压，V；C_{OX}为栅极电容，nF/cm^2，此处取11.6 nF/cm^2。

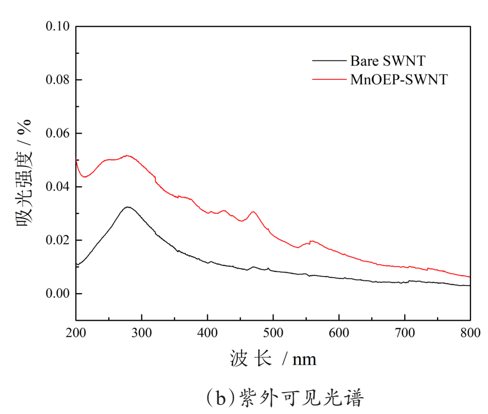
3 结果与讨论

3.1 MnOEP-SWNT表征

利用拉曼光谱研究MnOEP修饰SWNT/FET前后变化，结果如图3（a）所示。半导体单壁碳纳米管的拉曼光谱在1351 cm^{-1}（D Band）、1579 cm^{-1}（G Band）、1600 cm^{-1}（G$^+$ Band）和2680 cm^{-1}（2D Band）处显示出四个峰。MnOEP修饰半导体单壁碳纳米管后，G带峰变窄，G带位移至1598 cm^{-1}，以及D/G强度比增加，表明MnOEP与SWNT通过非共价键结合，SWNT表面部分sp2转化为sp3。



（a）拉曼光谱



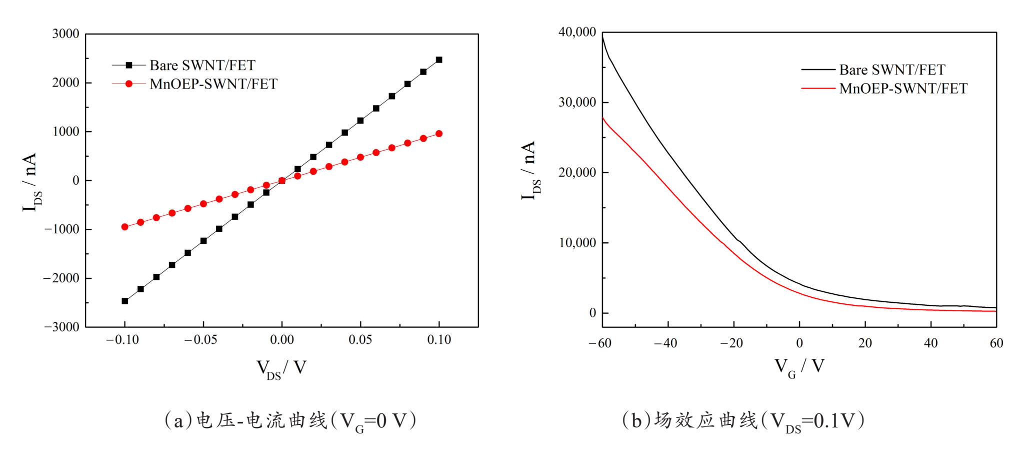
（b）紫外可见光谱

图 3 Bare SWNT（黑色）和MnOEP-SWNT（红色）的光谱特性

Fig.3 Spectral characteristics of Bare SWNT（black）and MnOEP SWNT（red）

紫外-可见分光光度计研究SWNT和MnOEP修饰到间隙场效应管表面，为克服Si/SiO$_2$透光性差，选择透光性好的石英玻璃替代Si/SiO$_2$。空白的石英玻璃吸收光谱作为基准值，图3（b）所示SWNT被固定到石英玻璃表面后，在200～800 nm范围内的吸光度显著增强且200～400 nm之间有明显的吸收峰，这与SWNT的特征吸收峰相符合[24]，表明SWNT通过APTES的共价键很好的固定到石英玻璃的表面；当MnOEP修饰SWNT后，MnOEP-SWNT的吸收光谱明显高于Bare SWNT，并且在475和560 nm处有微小的吸收峰，实验结果与文献［25］相符合，表明MnOEP修饰到了SWNT表面。

如图4（a）所示电化学分析方法表征



（a）电压-电流曲线（V_G=0 V）　（b）场效应曲线（V_{DS}=0.1V）

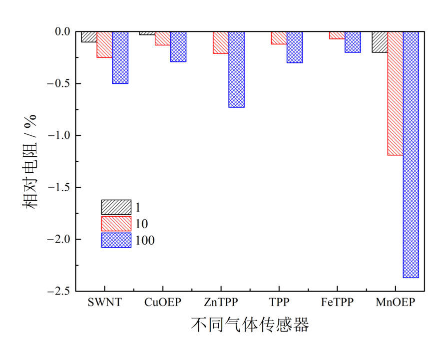
图 4　SWNT/FET 修饰 MnOEP 前后电化学性能变化

Fig. 4 Changes of electrochemical properties of MnOEP modified by SWNT/FET

MnOEP 修饰 SWNT/FET 的导电性能变化。SWNT/FET 和 MnOEP-SWNT/FET 的 I_{DS}-V_{DS} 曲线呈现较好的线性关系，但 MnOEP-SWNT/FET 导电性显著降低，表明 MnOEP 与 SWNT 间相互作用发生电子转移并形成 π-π 键。图 4（b）可知 SWNT/FET 的栅极阈值电压（V_{TH}）为 0.45 V，MnOEP 修饰 SWNT/FET 后，FET 曲线向负方向移动，V_{TH} 值为−5.3 V。根据迁移率计算方程，可知 SWNT/FET 和 MnOEP-SWNT/FET 的迁移率分别为 525 和 387 cm^2/Vs。MnOEP-SWNT/FET 导电性变差的原因[26]：MnOEP 和 SWNT 之间发生电子/电荷转移，p 型半导体 SWNT/FET 的空穴被 MnOEP 提供的电子占据，导致 MnOEP-SWNT/FET 的载流子浓度低、迁移率低。

3.2 参数优化

图 5 显示了不同金属卟啉制备的半导体场效应气体传感器对不同浓度 4-乙基苯酚的饱和蒸汽的相对电阻。SWNT/FET 对 1%、10% 和 100% 4-乙基苯酚饱和蒸汽的相对电阻分别为 0.1、0.24 和 0.49。当 SWNT/FET 修饰不同 MPs 后，半导体场效应气体传感器灵敏度变化为 MnOEP-SWNT/FET ＞ ZnTPP-SWNT/FET ＞ CuOEP-SWNT/FET ＞ TPP-SWNT/FET ＞ FeTPP-SWNT/FET，表明 MnOEP 特殊的化学结构对 4-乙基苯酚具有较高的选择性。因此，MnOEP 被选择为半导体场效应气体传感器的气敏材料。



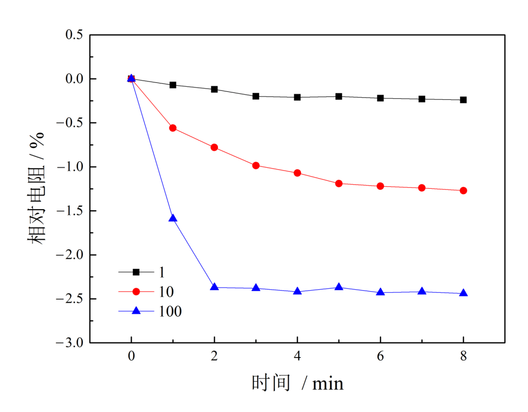
注：V_{DS}=0.1V，V_G=0 V

图 5　不同 MPs-SWNT/FET 检测 4-乙基苯酚饱和蒸气性能对比

Fig.5 Performance comparison of different MPs SWNT/FET for detecting saturated vapor of 4-Ethylphenol

图 6 显示了 MnOEP-SWNT/FET 的相对电阻变化与浓度和时间的关系。由图可知，MnOEP-SWNT/FET 检测 1%、10% 和 100% 的 4-乙基苯酚饱和蒸汽，在低浓度条件下，MnOEP-SWNT/FET 的相对电阻与检测时间呈正相关，且在 5 min 时达到最大值；在高浓度条件下，MnOEP-SWNT/FET 的相对电阻达在 2 min 达到最大值，之后保持恒定值。因此，选择 5 min 作为半导体场效应气体传感器的检测时间。

源极和漏极之间电压（V_{DS}）是半导体场效应气体传感器的重要参数之一。图 4（a）中 I_{DS}-V_{DS} 采用欧姆定律计算不同电压下的电阻，如图 7 所示。在 0 V 的不连续性主要是由于信号采集设备的



注：V_{DS}=0.1V，V_G=0 V

图 6 MnOEO-SWNT/FET 暴露在不同浓度的 4-乙基苯酚饱和蒸气中相对电阻与时间的变化

Fig. 6 Changes of relative resistance and time of MnOEO-SWNT/FET exposed to saturated vapor of 4-Ethylphenol at different concentrations

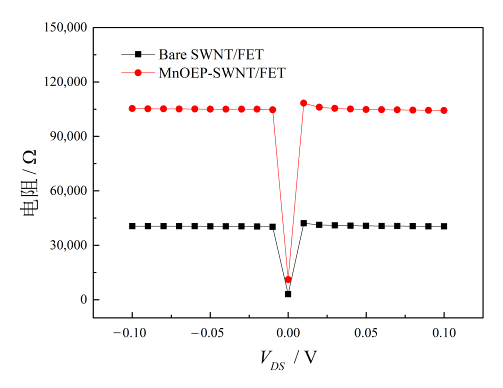


图 7 SWNT/FET 和 MnOEP-SWNT/FET 的电压-电阻变化（V_G=0 V）

Fig.7 Voltage resistance change of SWNT/FET and MnOEP-SWNT/FET（V_G=0 V）

精度不足，无法高精度采集超微电流信号；在其它电压下，SWNT/FET 和 MnOEO-SWNT/FET 的电阻值没有变化，表明电压变化对电阻无影响。因此，任何电压可作为 V_{DS}，本研究选用 0.1 V。

3.3 4-乙基苯酚检测线性关系

为研究气体传感器的线性检测范围和最低检测限，在最优化检测条件下，SWNT/FET 和 MnOEO-SWNT/FET 分别检测不同浓度的 4-乙基苯酚饱和蒸气 5 min，不同浓度间隔使用干燥空气清洗 10 min。图 8（a）显示了 SWNT/FET 和 MnOEO-SWNT/FET 在 V_{DS}=0.1 V 和 V_G =0 V 时，依次对气体发生器产生的 0.25%~100% 的 4-乙基苯酚饱和蒸气的相对阻抗变化，可知 MnOEO-SWNT/FET 相对阻抗随着 4-乙基苯酚饱和蒸气浓度增大而增大。从图 8（b）的线性图可以看出，MnOEO-SWNT/FET 的相对电阻在 4-乙基苯酚饱和蒸气在 0.25%~20% 的浓度范围内变化较快，而在 20%~100% 的高浓度范围内增长缓慢，但都呈现出良好的线性关系，线性回归方程分别为：

$$y_1 = -0.0792x - 0.163 \quad (4)$$

$$y_2 = -0.0071x - 1.48 \quad (5)$$

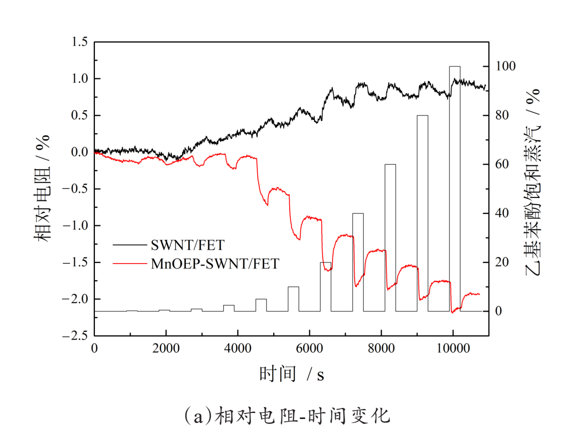
线性回归相关系数分别为 0.9411、0.9745，检出限为 0.15% 的 4-乙基苯酚饱和蒸气（S/N =3）。

3.4 一致性

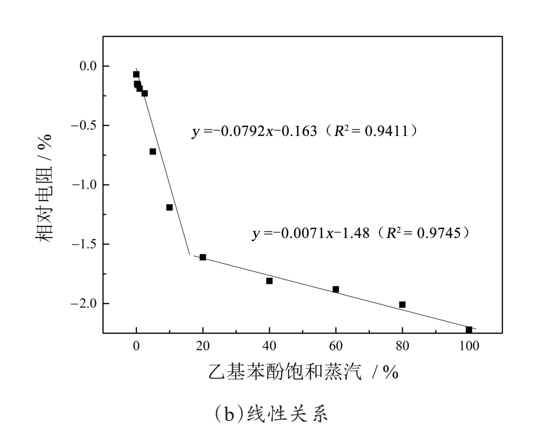
为研究传感器的一致性，采用上述方法制备了 4 个 MnOEP-SWNT/FET，用于检测不同浓度的 4-乙基苯酚饱和蒸气，如图 9 所示。对比不同 MnOEP-SWNT/FET 检测相同浓度的 4-乙基苯酚后的相对电阻变化，相对电阻与 4-乙基酚浓度呈正相关且变化趋势一致，各浓度下的相对标准偏差（Relative Standard Deviation，RSD）均低于 10%，表明 MnOEP-SWNT/FET 具有良好的一致性。

3.5 实际样本分析

为验证 MnOEO-SWNT/FET 分析实际样本中 4-乙基苯酚的浓度效果，实验选用氯苯类富集柱采样管分别富集健康草莓植株（1 和 2）和恶疫霉感染草莓植株（3 和 4）的挥发的有机挥发性气体。采集的有机挥发性气体使用 MnOEO-SWNT/FET 进行分析，进而与 4-乙基苯酚饱和蒸汽等体积 1:1 混合，分析结果如表 1 所示。经过分析可知，MnOEO-SWNT/FET 检测草莓健康有较小的信号，存在假阳性，主要由于半导体气体传感器易受到环境干扰；对草莓感染植株，MnOEO-SWNT/FET 检测信号较为明显大于 10%



(a)相对电阻-时间变化

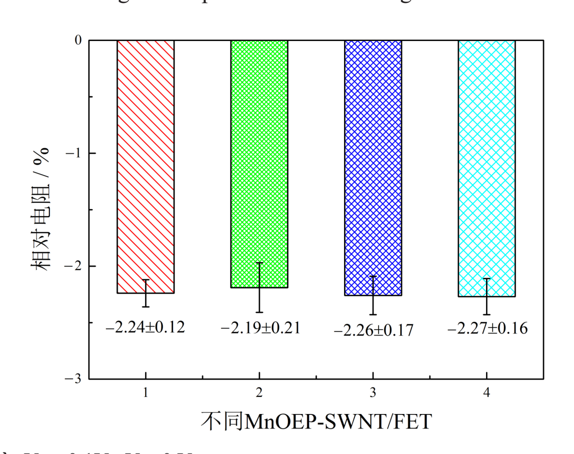


(b)线性关系

注:4-乙基苯酚饱和蒸气浓度分别为(0、0.25%、0.5%、1.0%、2.5%、5%、10%、20%、40%、60%、80%和100%

图8 场效应气体传感器对不同浓度4-乙基苯酚饱和蒸气的响应变化

Fig. 8 Response of field effect gas sensor to saturated vapor of 4-ethylphenol with different concentrations



注：V_{DS}=0.1V，V_G=0 V

图9 不同MnOEO-SWNT/FET检测4-乙基苯酚饱和蒸气后相对电阻变化

Fig. 9 Change of relative resistance after detecting saturated vapor of 4-ethylphenol with different MnOEO-SWNT/FET

4-乙基苯酚饱和蒸汽浓度，使用MnOEO-SWNT/FET诊断具有较高准确率。

4 结 论

有机挥发性气体4-乙基苯酚是诊断草莓恶疫霉感染的气体标志物，其浓度与草莓植株感染恶疫霉严重程度直接相关。采用半导体场效应气体传感器检测4-乙基苯酚，可以有效克服传统组织分离法、显微镜分析法、PCR扩增技术、荧光原位杂交、酶联免疫法等诊断的不足，具有操作简单、使用方便、分析低成本等优点。

表1 MnOEO−SWNT/FET检测草莓健康植株和感染植株

Table 1 Detection of healthy and infected strawberry plants by MnOEO-SWNT/FET

样本	编号	增加4-乙基苯酚浓度/%	MnOEO-SWNT/FET/%
健康植株	1	——	1.33±0.20
		50	52.13±2.61
	2	——	1.89±0.21
		50	47.45±2.54
感染植株	3	——	17.34±1.98
		50	59.35±3.42
	4	——	11.65±1.99
		50	56.34±4.196

本研究利用金属卟啉的配位金属离子处于不饱和状态，使得气体分子可以在MPs轴向位置通过范德华力、氢键与中心金属离子相互作用，改变半导体单壁碳纳米管的灵敏度和选择性，筛选出对4-乙基苯酚灵敏度高且选择性好的金属卟啉MnOEP，并且与SWNT和FET联用制备半导体场效应气体传感器。经过分析可知，MnOEO-SWNT/FET对有机挥发性气体4-乙基苯酚具有较高的选择性、灵敏性及响应时间，能够实现对草莓植株感染恶疫霉准确的诊断，但是对于健康草莓植株诊断存在假阳性。

针对本研究MnOEO-SWNT/FET易受待测环境中温度、有机挥发性气体的干扰，因此需要探究可变温度和多气体耦合对MnOEO-SWNT/FET的响应信号干扰规律，提出解耦合干扰方法，提

高MnOEO-SWNT/FET在复杂环境中检测4-乙基苯酚的精度。

参考文献：

[1] WANG H, WANG Y, HOU X, et al. Bioelectronic nose based on single-stranded DNA and single-walled carbon nanotube to identify a major plant volatile organic compound (p-ethylphenol) released by phytophthora cactorum infected strawberries[J]. Nanomaterials, 2020,10(3): ID 479.

[2] HUDLER G W. Phytophthora cactorum[J]. Forest Phytophthoras, 2013, 3(1): 1-8.

[3] REBOLLAR-ALVITER A, ELLIS M A. Efficacy of azoxystrobin, pyraclostrobin, potassium phosphite, and mefenoxam for control of strawberry leather rot caused by Phytophthora cactorum[J]. Plant Health Progress, 2005, 6(1): 17.

[4] HORKÁ M, HORKÝ J, MATOUŠKOVÁ H, et al. Separation of plant pathogens from different hosts and tissues by capillary electromigration techniques[J]. Analytical Chemistry, 2007, 79(24): 9539-9546.

[5] HARDHAM A R. Confocal microscopy in plant-pathogen interactions[J]. Plant Fungal Pathogens, 2012, 835: 295-309.

[6] MUNAWAR M, TOLJAMO A, MARTIN F, et al. Recombinase polymerase amplification assay for fast, sensitive and on-site detection of Phytophthora cactorum without DNA extraction[J]. European Journal of Horticultural Science, 2019(1): ID 84.

[7] VERDECCHIA E, CEUSTERMANS A, BAETS D, et al. Quantitative PCR for detection and quantification of Phytophthora cactorum in the cultivation of strawberry[J]. European Journal of Plant Pathology, 2021, 160(4): 867-882.

[8] FANG Y, RAMASAMY R P. Current and prospective methods for plant disease detection[J]. Biosensors, 2015, 5(3): 537-561.

[9] RIVERO V I, GIAYETTO A, ROSSINI M, et al. Detection of Phytophthora cactorum in the irrigation water in commercial orchards of 'Bartlett' pear in Villa Regina, Río Negro, Argentina[C]// XI International Pear Symposium 909. Leuven, Belgium: International Society for Horticultural Science, 2010.

[10] JELEŃ H H, KRAWCZYK J, LARSEN T O, et al. Main compounds responsible for off-odour of strawberries infected by Phytophthora cactorum[J]. Letters in Applied Microbiology, 2005, 40(4): 255-259.

[11] EIKEMO H, HAUGEN J E, LUNDBY F, et al. Resistance and off-odour variation in strawberry cultivars infected by Phytophthora cactorum[J]. IOBC/WPRS Bulletin., 2015, 109: 83-86.

[12] DEY A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review[J]. Materials Science and Engineering: B, 2018, 229: 206-217.

[13] LI H, SHI W, SONG J, et al. Chemical and biomolecule sensing with organic field-effect transistors[J]. Chemical Reviews, 2018, 119(1): 3-35.

[14] LLOBET E. Gas sensors using carbon nanomaterials: A review[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 179: 32-45.

[15] KUMAR D, CHATURVEDI P, SAHO P, et al. Effect of single wall carbon nanotube networks on gas sensor response and detection limit[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 240: 1134-1140.

[16] EVANS G P, BUCKLEY D J, SKIPPER N T, et al. Single-walled carbon nanotube composite inks for printed gas sensors: Enhanced detection of NO_2, NH_3, EtOH and acetone[J]. RSC Advances, 2014, 4(93): 51395-51403.

[17] XU K, FU C, GAO Z, et al. Nanomaterial-based gas sensors: A review[J]. Instrumentation Science & Technology, 2018, 46(2): 115-145.

[18] ALBISS B A, SAKHANEH W A, JUMAH I, et al. NO_2 Gas sensing properties of ZnO/single-wall carbon nanotube composites[J]. IEEE Sensors Journal, 2010, 10(12): 1807-1812.

[19] ESTEVES C H A, IGLESIAS B A, LI R W C, et al. New composite porphyrin-conductive polymer gas sensors for application in electronic noses[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 193: 136-141.

[20] KORPOSH S, KODAIRA S, SELYANCHYN R, et al. Porphyrin-nanoassembled fiber-optic gas sensor fabrication: Optimization of parameters for sensitive ammonia gas detection[J]. Optics & Laser Technology, 2018, 101: 1-10.

[21] WANG L, LI H, DENG J, et al. Recent advances in porphyrin-derived sensors[J]. Current Organic Chemistry, 2013, 17(24): 3078-3091.

[22] PETER C, SCHMITT K, APITZ M, et al. Metallo-porphyrin zinc as gas sensitive material for colorimetric gas sensors on planar optical waveguides[J]. Microsystem Technologies, 2012, 18(7): 925-930.

[23] WANG H, LIU Y, WANG J, et al. Electrochemical impedance biosensor array based on DNAzyme-functionalized single-walled carbon nanotubes using Gaussian process regression for Cu (II) and Hg (II) determination[J]. Microchimica Acta, 2020, 187(4): 1-9.

[24] RYABENKO A G, DOROFEEVA T V, ZVEREVA G I. UV-VIS-NIR spectroscopy study of sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing and Van-der-Waals SWNT/SWNT interaction. Verification of the SWNT content measurements by absorption spectroscopy[J]. Carbon, 2004, 42(8-9): 1523-1535.

[25] LI Y, RAHMAN A F M M, LIU G, et al. Enrichment

of large-diameter single-walled carbon nanotubes (SWNTs) with metallo-octaethylporphyrins[J]. Materials, 2013, 6(8): 3064-3078.
[26] WANG H, RAMNANI P, PHAM T, et al. Asymptomatic diagnosis of Huanglongbing disease using metalloporphyrin functionalized single-walled carbon nanotubes sensor arrays[J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: ID 362.

Porphyrin and Semiconducting Single Wall Carbon Nanotubes based Semiconductor Field Effect Gas Sensor for Determination of Phytophthora Strawberries

WANG Hui[1], CHEN Ruipeng[1], YU Zhixue[1], HE Yue[1,2], ZHANG Fan[1,2], XIONG Benhai[1*]

（1. *State Key Laboratory of Animal Nutrition*, *Institute of Animal Science*, *Chinese Academy of Agricultural Sciences*, *Beijing* 100193; 2. *College of Animal Science and Technology*, *China Agricultural University*, *Beijing* 100193, *China*）

Abstract: Phytophthora strawberries, as a kind of plant pathogenic fungi, can cause strawberry skin and crown rot without safe and effective treatment, which affect the economic benefits of planting strawberries. Therefore, it is urgent to use low-cost diagnostic methods to achieve early prevention. Strawberry plants infected with Phytophthora cactorum would release a unique organic volatile gas, 4-ethylphenol, with a concentration ranging from 1.12 to 22.56 mg/kg, which could be used as a marker gas for rapid diagnosis of the disease. In this study, semiconducting single-walled carbon nanotubes (SWNT) and field effect sensors (FET) were used to prepare semiconductor field effect gas sensors (SWNT/FET) without selectivity. And then the metal porphyrin MnOEP with high sensitivity and selectivity to 4-ethylphenol was immoblized on the SWNT's surface to obtain MnOEP-SWNT/FET. MnOEP-SWNT/FET has the advantages of low cost, low power consumption, small size, high sensitivity and easy integration, which can effectively overcome the shortcomings of gas chromatography-mass spectrometry, high-performance liquid chromatography and other analytical methods. By comparing the sensitivity and selectivity of different sensors, MnOEP-SWNT/FET is very suitable for real-time monitoring of 4-ethylphenol. The key reasons for the high sensitivity and selectivity are: MnOEP is a macromolecular heterocyclic compound formed by four pyrrole rings connected together by methylene and manganese ion(Mn), each pyrrole ring consists of four carbons and one nitrogen, and all nitrogen atoms inside the ring form a central cavity; the coordination metal ions of MnOEP are in an unsaturated state, gas molecules can interact with the central metal ions through van der Waals force and hydrogen bond at the axial position of MnOEP to change their own optical or electrical properties. MnOEP-SWNT/FET was studied by Raman spectrum, UV spectrum and voltammetry. The physical and chemical properties were analyzed and the detection conditions were optimized to improve the gas sensitivity of MnOEP-SWNT/FET to 4-ethylphenol. Under the optimal detection conditions, MnOEP-SWNT/FET has a good linear relationship with 0.25% ~100% saturated vapor of 4-ethylphenol (20 ℃) and the detection limit is 0.15% saturated vapor of 4-ethylphenol. The relative standard error of different concentrations was less than 10%. By measuring the actual samples, it has high detection accuracy for strawberry plants infected with Phytophthora, but it still exists false positive for healthy strawberry.

Key words: strawberry; detection of fungal infection; gas sensor; nanocomposites; field effect transistor; 4-ethylphenol; semiconducting single-walled carbon nanotubes; field effect sensor